

WO2004063441

**Title:**

**DIFFERENTIAL-SHRINKAGE POLYESTER COMBINED FILAMENT YARN**

**Abstract:**

High-quality differential-shrinkage polyester combined filament yarn having good color tone and being free from fluffing can be made from a polyester polymer produced by using a catalyst comprising (1) a mixture consisting of a Ti compound component composed of one or more members selected from among titanium alkoxides of the general formula (I) and products of reaction of these alkoxides with carboxylic acids of the general formula (II) or anhydrides thereof and a P compound component consisting of a compound of the general formula (III) and/or (2) a product obtained by reacting a Ti compound component composed of one or more members selected from among titanium alkoxides of the general formula (I) and products of reaction of these alkoxides with carboxylic acids of the general formula (II) or anhydrides thereof with a P compound component consisting of a compound of the general formula (IV).

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年7月29日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/063441 A1

- (51) 国際特許分類: D02G 3/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016755
- (22) 国際出願日: 2003年12月25日 (25.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |              |                         |    |
|--------------|-------------------------|----|
| 特願2003-8158  | 2003年1月16日 (16.01.2003) | JP |
| 特願2003-8162  | 2003年1月16日 (16.01.2003) | JP |
| 特願2003-67840 | 2003年3月13日 (13.03.2003) | JP |
| 特願2003-70082 | 2003年3月14日 (14.03.2003) | JP |

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 帝人ファイバー株式会社 (TEIJIN FIBERS LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 水村知雄 (MIZUMURA, Tomoo) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県松山市北吉田町7番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業

所内 Ehime (JP). 宮坂 信義 (MIYASAKA, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 帝人ファイバー株式会社内 Osaka (JP). 塚本 亮二 (TSUKAMOTO, Ryoji) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県松山市北吉田町7番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 服部 啓次郎 (HATTORI, Keiji) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP). 逢坂 浩幸 (OSAKA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県松山市北吉田町7番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP).

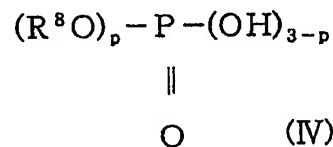
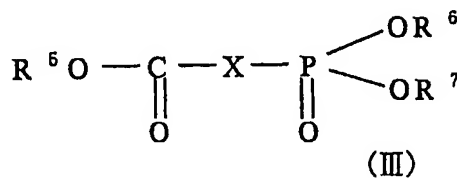
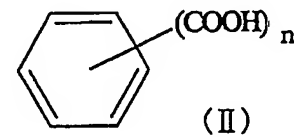
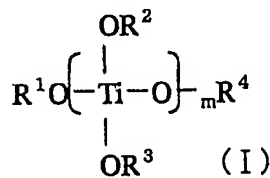
(74) 代理人: 三原 秀子 (MIHARA, Hideko); 〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 株式会社帝人知的財産センター内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: DIFFERENTIAL-SHRINKAGE POLYESTER COMBINED FILAMENT YARN

(54) 発明の名称: ポリエステル異収縮混織糸



(57) Abstract: High-quality differential-shrinkage polyester combined filament yarn having good color tone and being free from fluffing can be made from a polyester polymer produced by using a catalyst comprising (1) a mixture consisting of a Ti compound component composed of one or more members selected from among titanium alkoxides of the general formula (I) and products of reaction of these alkoxides with carboxylic acids of the general formula (II) or anhydrides thereof and a P compound component consisting of a compound of the general formula (III) and/or (2) a product obtained by reacting a Ti compound component composed of one or more members selected from among titanium alkoxides of the general formula (I) and products of reaction of these alkoxides with carboxylic acids of the general formula (II) or anhydrides thereof with a P compound component consisting of a compound of the general formula (IV).

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

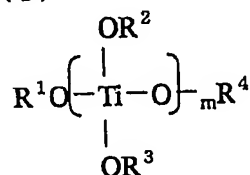
添付公開書類:

— 国際調査報告書

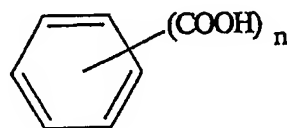
(57) 要約:

良好な色調を有し、毛羽がなく高品質であるポリエステル異収縮混織糸は、下記触媒を用いて得られたポリエステルポリマーから製造され、前記触媒は、(1)下記式(I)のチタンアルコキシド又は、それと式(II)のカルボン酸又はその無水物との反応生成物の1種以上からなるTi化合物成分と、下記式(III)のP化合物からなるP化合物成分との混合物、及び/又は(2)下記式(I)のチタンアルコキシド又は、それと前記式(II)のカルボン酸又はその無水物との反応生成物の1種以上からなるTi化合物成分と、下記式(IV)のP化合物からなるP化合物成分との反応生成物を含む。

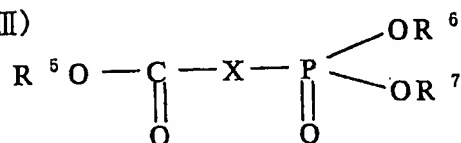
(I)



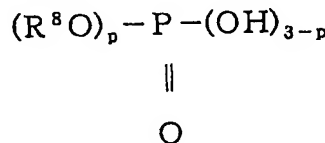
(II)



(III)



(IV)



## 明 細 書

## ポリエステル異収縮混織糸

## 5 技術分野

本発明はポリエステル異収縮混織糸に関するものである。さらに詳しく述べるならば、良好な色調と優れた成形性とを有するポリエステルポリマーにより製造されたポリエステル異収縮混織糸に関するものである。

## 10 背景技術

ポリエステル繊維は、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維用途で広く利用されている。

かかるポリエステルポリマーからなる繊維を用いて、嵩高性のある繊維を得ようとする試みがなされており、例えば、収縮率の異なる繊維を芯糸と鞘糸に配するようにした繊維が提案されている（例えば、特開平5-209366号公報など）。

一方、上記のポリエステル繊維を構成するポリマーは、例えばポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を製造し、次いでこれを重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで反応させることによって製造されている。また、他のポリエステルも上記と同様の方法によって製造されている。

このとき、重縮合触媒の種類によっては、得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られており、ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が最も広く使用されている。

しかしながら、アンチモン化合物を使用した場合、ポリエステルの長時間にわたって連続的に溶融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、溶融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程において毛羽、断糸あるいは繊維

物性の斑などが発生するという問題がある。

- このような問題を解決する手段として、チタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特公昭 5 9 - 4 6 2 5 8 号公報参照）、チタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特開昭 5 8 - 3 8 7 2 2 号公報参照。）などが開示されている。確かに、これらの方法によれば、ポリエステルの熔融熱安定性はある程度向上するけれども、その向上効果は不十分であり、また得られるポリエステルポリマーの色調の改善が必要である。
- 10 さらに、チタン化合物とリン化合物との錯体をポリエステル製造用触媒とすること（例えば、特開平 7 - 1 3 8 3 5 4 号公報参照）が提案されている。しかし、この方法を用いると、熔融熱安定性こそある程度は向上するけれども、この効果は十分なものではなく、得られるポリエステルの色調の改善が必要であるという問題がある。
- 15 特に、前述した異収縮混繊糸においては、高級衣料に用いられており、高い品質や色調が要求されている。

#### 発明の開示

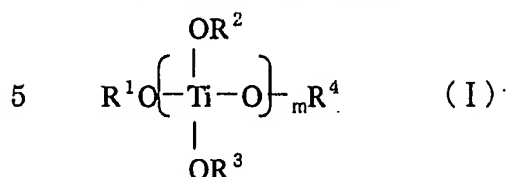
- 本発明の第 1 の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、良好な色調を有し、毛羽がなく高品質であるポリエステル異収縮混繊糸を提供することにある。そして、かかる目的は、次のポリエステル異収縮混繊糸によって達成される。
- 20

本発明のポリエステル異収縮混繊糸は、ポリエステルポリマーを主成分として含有する、沸水収縮率の異なる 2 種類の繊維からなる混繊糸であって、

- 25 前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたものであり、
- 前記触媒が、下記混合物（1）及び反応生成物（2）から選ばれた少なくとも 1 種を含むものであって、

前記混合物 (1) が、下記成分 (A) 及び (B) :

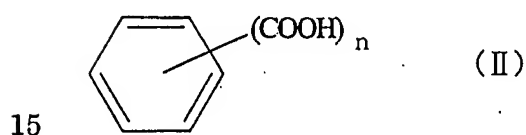
(A) (a) 下記一般式 (I) :



[上記式 (I) において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は、それぞれ互に独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた 1 種を表し、  
10  $m$  は 1 ~ 4 の整数を表し、 $m$  が 2、3 又は 4 の整数を表すとき、2 個、3 個又は 4 個の  $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は、それぞれ互に同一であってもよく、あるいは互いに異なっているてもよい。]

により表されるチタンアルコキシド、及び

(b) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、下記一般式 (II) :

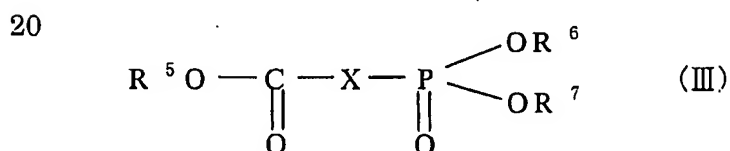


[上記式 (II) 中、 $n$  は、2 ~ 4 の整数を表す]

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (A) と、

(B) 下記一般式 (III) :



[但し、上記式 (III) 中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は、それぞれ他から独立に、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $\text{X}$  は、 $-\text{CH}_2-$  基及び  $-\text{CH}_2(\text{Y})$  (  
25 但し、 $\text{Y}$  はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す]

により表される少なくとも 1 種からなるリン化合物成分 (B) との混合物であって、

前記触媒用混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元

素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのミリ数値に対する比(%)  $M_{Ti}$  及びリン化合物成分(B)に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比(%)  $M_p$  が、下記式(i)及び(ii):

$$5 \quad 1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (i)$$

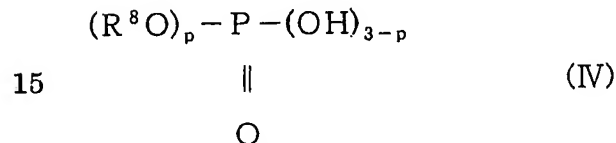
$$10 \quad 10 \leq M_p + M_{Ti} \leq 100 \quad (ii)$$

を満足する配合量で用いられ、

前記反応生成物(2)は、下記成分(C)及び(D):

- (C) (c) 前記一般式(I)により表されるチタンアルコキシド、及び  
 10 (d) 前記一般式(I)のチタンアルコキシドと、前記一般式(II)により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、  
 からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるチタン化合物成分(C)と、

(D) 下記一般式(IV):



[上記式(IV)において、 $R^8$ は1~20個の炭素原子を有するアルキル基又は6~20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $p$ は1又は2の整数を表す。]

- により表される少なくとも1種のリン化合物からなるリン化合物成分(D)と、  
 20 の反応生成物である

ことを特徴とするポリエステル異収縮混繊維糸である。

- 本発明のポリエステル異収縮混繊維糸において、前記触媒用混合物(1)の成分(A)及び前記触媒用反応生成物(2)の成分(C)の各々において、チタンアルコキシド(a)及びチタンアルコキシド(c)の各々と、一般式(II)の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比が2:1~2:5の範囲にあることが好ましい。

本発明のポリエステル異収縮混繊維糸において、前記触媒用反応生成物(2)において、成分(D)の成分(C)に対する反応量比が、成分(D)に含まれるリ

ン原子のモル量の成分（C）に含まれるチタン原子のモル量の比（P/T i）に換算して、1：1～3：1の範囲内にあることが好ましい。

本発明のポリエステル異収縮混織糸において、前記触媒用反応生成物（2）に用いられる一般式（IV）のリン化合物は、モノアルキルホスフェートから選ばれることが好ましい。

本発明のポリエステル異収縮混織糸において、前記芳香族ジカルボキシレートエステルは、チタン化合物含有触媒の存在下に、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールエステルとのエステル交換反応により製造されたジエステルであることが好ましい。

10 本発明のポリエステル異収縮混織糸において、前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1，2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール及びドデカンメチレングリコールから選ばれることが好ましい。

本発明の第2の目的は、第1の目的に加え、嵩性に優れ、ウールライクな風合いが得られるポリエステル異収縮混織糸を提供することにある。そして、かかる目的は、次のポリエステル異収縮混織糸によって達成される。

すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有する混織糸において、2種類の繊維が、沸水収縮率が5%以下のポリエステル半延伸糸と、沸水収縮率が8%以上のポリエステル糸であるポリエステル異収縮混織糸である。

本発明の第3の目的は、第1の目的に加え、高級梳毛感があり、ストレッチ感や、ノングリッター効果に優れた布帛が得られるポリエステル混織糸を提供することにある。そして、かかる目的は、次のポリエステル異収縮混織糸によって達成される。

すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有する混織糸において、いずれの繊維も2種類のポリエ



ステルがサイドバイサイド型又は偏心芯鞘型に複合化された潜在捲縮性複合繊維であり、低収縮繊維の収縮率が0.5～8.0%、高収縮繊維の沸水収縮率が10%以上であるポリエステル異収縮混繊維系である。

上記ポリエステル異収縮混繊維系においては、高収縮繊維の沸水処理後の捲縮率が1.5%以上であることが好ましい。

上記ポリエステル異収縮混繊維系においては、低収縮繊維が、熔融紡糸において引取速度2000～4000m/minで引取り、これに弛緩熱処理を施した繊維であることが好ましい。

上記ポリエステル異収縮混繊維系においては、低収縮繊維よりも高収縮繊維の繊維度が大きく、低収縮繊維、高収縮繊維の単繊維繊維度がそれぞれ0.05～3.5 dtex、0.55～15.0 dtexであり、その繊維度差が0.5 dtex以上であることが好ましい。

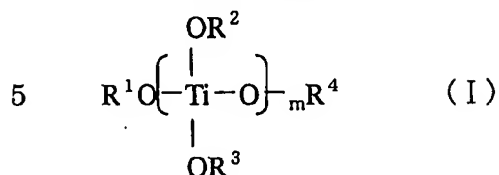
#### 発明を実施するための最良の形態

15 本発明のポリエステル異収縮混繊維系は、いずれもポリエステルポリマーを主成分として含有し、沸水収縮率の異なる2種類の繊維からなり、このポリエステルポリマーは、芳香族ジカルボキシレートエステルを以下に述べる特定の触媒の存在下に重縮合して得られたものであることが肝要である。これにより、良好な色調を有し、毛羽がなく高品質である異収縮混繊維系とすることができる。上記の2種類  
20 種類の繊維の沸水収縮率は、2%以上であることが好ましく、より好ましくは5～50%、さらに好ましくは5～30%である。後述するように2種類の繊維は、いずれも2種類のポリマーからなる複合繊維であってもよく、この際、上記ポリエステルポリマーを主成分として含有する本発明の混繊維系は安定した製糸が可能であり、毛羽などが発生せず高品質の混繊維系とすることができるため、その効果  
25 をより顕著に発現する。

前記重縮合用触媒は、下記チタン化合物成分(A)とリン化合物成分(C)との混合物(1)及び下記チタン化合物成分(C)とリン化合物成分(D)との反応生成物(2)から選ばれた少なくとも1種を含むものである。

重縮合触媒用混合物（１）のチタン化合物（Ａ）は、

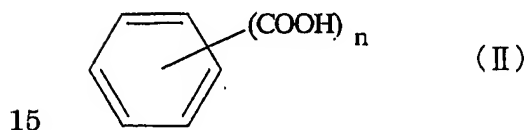
（a）下記一般式（Ⅰ）：



10 [上記式（Ⅰ）において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ互に独立に、1～20個、好ましくは1～6個、の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1種を表し、 $m$ は1～4、好ましくは2～4、の整数を表し、 $m$ が2、3又は4の整数を表すとき、2個、3個又は4個の $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ互に同一であってもよく、あるいは互いに異なってもよい。]

により表されるチタンアルコキシド、及び

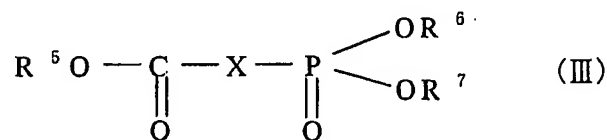
（b）前記一般式（Ⅰ）のチタンアルコキシドと、下記一般式（Ⅱ）：



[上記式（Ⅱ）中、 $n$ は、2～4、好ましくは3～4、の整数を表す]  
により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、  
からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるものである。

また、重縮合触媒用混合物（１）のリン化合物（Ｂ）は、

20 下記一般式（Ⅲ）：



25 [但し、上記式（Ⅲ）中、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、それぞれ他から独立に、1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $X$ は、 $-CH_2-$ 基及び $-CH_2(Y)$ （但し、 $Y$ はフェニル基を表す）から選ばれた1種を表す]

により表される少なくとも1種からなるものである。

また、重縮合触媒用反応生成物（２）はチタン化合物成分（Ｃ）とリン化合物

成分 (D) との反応生成物である。

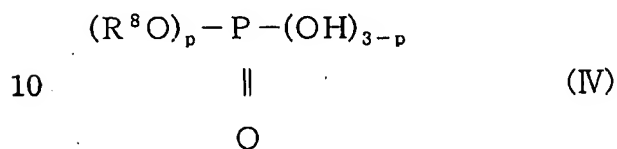
前記チタン化合物成分 (C) は、

(c) 前記一般式 (I) により表されるチタンアルコキシド、及び

- (d) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表  
5 される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、  
からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるものである。

前記リン化合物成分 (D) は、

下記一般式 (IV) :



[上記式 (IV) において、 $R^8$  は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基又は 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $p$  は 1 又は 2 の整数を表す。]

により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるものである。

- 15 重縮合触媒として、前記チタン化合物成分 (A) と前記リン化合物成分 (B) との混合物 (1) を用いる場合、チタン化合物成分 (A) として用いられる一般式 (I) により表されるチタンアルコキシド (a)、及びこのチタンアルコキシド (a) と、一般式 (II) により表される芳香族カルボン酸又はその無水物との反応生成物 (b) は、ポリエステルポリマーに対する可溶性又は親和性が高く、従  
20 って、重縮合により得られたポリエステルポリマー中にチタン化合物成分 (A) が残留していても、その溶融紡糸の際に、紡糸口金の周辺に異物の堆積を生ずることがなく、このため品質の良好なポリエステルフィラメントを、高い紡糸効率で製造することが可能になる。

- 本発明に用いられる重縮合触媒用チタン化合物成分 (A) 又は (C) に用い  
25 られる一般式 (I) で表されるチタンアルコキシド (a) としては、テトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ- $n$ -ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタン、オクタアルキルトリチタネート、及びヘキサアルキルジチタネートなどが好ましく用いられる。

また、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と反応させる一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物は、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及び、これらの無水物から選ばれることが好ましい。特に、トリメリット酸無水物を用いると、得られる反応生成物は、ポリエステルポリマ  
5 ーに対して高い親和性を示し、前記異物の堆積防止に有効なものである。

上記チタン化合物成分 (A) 又は (C) 用のチタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させる場合には、例えば溶媒に芳香族多価カルボン酸又はその無水物を溶解し、この混合液にチタンアルコキシド (a) 又は (c) を滴下し、0 ~ 200℃の温度で少な  
10 くとも30分間加熱することが好ましい。なお、前記溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から、所望に応じて選択することが好ましい。

ここで、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比には特に限定はないが、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点  
15 が低下したりすることがあり、逆にチタンアルコキシドの割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比は、(2 : 1) ~ (2 : 5) の範囲内とすることが好ましい。

20 この反応によって得られる反応生成物 (b) 又は (d) はそのまま用いても良く、あるいはこれをアセトン、メチルアルコールおよび/または酢酸エチルなどで再結晶して精製した後に用いても良い。

本発明において、重縮合触媒用混合物 (1) のリン化合物成分 (B) に用いられる一般式 (III) のリン化合物 (ホスホネート化合物) としては、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボエトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボプロトキシフェニルメタンホスホン酸、及びカルボブトキシフェニルメタンホスホン酸等のホ  
25

スホン酸誘導体のジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類、ジブチルエステル類等から選ばれることが好ましい。

一般式(Ⅲ)のリン化合物(ホスホネート化合物)からなるリン化合物成分(B)は、芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合反応に用いられたとき、通常の反応安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物成分(A)との反応が比較的緩やかに進行するので、重縮合反応工程間の、チタン化合物成分(A)の触媒活性の持続時間が長く、その結果、チタン化合物成分(A)の重縮合反応系の、芳香族ジカルボキシレートエステル量に対する使用量比を小さくすることができる。また、一般式(Ⅲ)のリン化合物からなるリン化合物成分(B)を含む重縮合反応系に、多量の安定剤を添加しても、得られるポリエステルポリマーの熱安定性を低下させることがなく、またその色調を不良にすることもない。

本発明において、重縮合触媒として、混合物(1)を使用する場合、この混合物(1)は、前記チタン化合物成分(A)に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比(%)  $M_{Ti}$  及びリン化合物成分(B)に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比(%)  $M_p$  が、下記関係式(i)及び(ii)：

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (i)$$

$$10 \leq M_p + M_{Ti} \leq 100 \quad (ii)$$

を満足する配合量で用いられる。

比  $M_p / M_{Ti}$  は、1以上15以下であり、2以上10以下であることが好ましい。比  $M_p / M_{Ti}$  が、1未満であると、得られるポリエステルポリマーの色相が黄味をおびることがあり、また、それが15を越えると、それによる構成された重縮合触媒による重縮合反応性が不十分になり、目的ポリエステルポリマーを得ることが困難になる。本発明において用いられる比  $M_p / M_{Ti}$  の範囲は、従来のTi-P系触媒のそれに比べて比較的狭いが、このような範囲に設定することによって、従来のTi-P系触媒では得られなかった優れた効果を得ることが可能

になる。

- また、和 ( $M_p + M_{Ti}$ ) の値は、10以上100以下であり、好ましくは20以上70以下である。 $(M_p + M_{Ti})$  値が、10未満の場合には、得られるポリエステルポリマーの繊維形成性が不十分になり、熔融紡糸工程における生産効率が
- 5 不十分になり、かつ得られる繊維の性能も不十分になる。また、 $(M_p + M_{Ti})$  値が100を越えると、得られるポリエステルポリマーを熔融紡糸するときに、紡糸口金周辺に少量ではあるが、異物が堆積する。一般に $M_{Ti}$ の値は2~15であることが好ましく、3~10であることがより好ましい。

- 本発明において、重縮合触媒として前記反応生成物(2)が用いられるとき、
- 10 リン化合物(D)に用いられる一般式(IV)のリン化合物は、モノアルキルホスフェート類、例えばモノ- $n$ -ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、及びモノオレイルホスフェートなど；モノアリールホスフェート類、例えばモノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノ
- 15 ビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、及びモノアントリルホスフェートなど、ジアルキルホスフェート類、例えばジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジラウリルホスフェート、及びジオレイルホスフェート、など；並びにジアリールホスフェート類、例えば、ジフェニルホスフェートなどを例示することができる。なかでも、上記式(V)に
- 20 おいて $n$ が1であるときのモノアルキルホスフェート、またはモノアリールホスフェートを用いることが好ましい。

- 本発明に用いられるリン化合物成分(D)は、一般式(IV)のリン化合物の2種以上の混合物であってもよく、例えばモノアルキルホスフェートとジアルキルホスフェートの混合物、モノフェニルホスフェートとジフェニルホスフェートの
- 25 混合物を、好ましい組み合わせとして挙げることができる。特に混合物中、モノアルキルホスフェートが全混合物合計質量を基準として50%以上、特に90%以上を占めるような組成とするのが好ましい。

上記チタン化合物成分(C)と上記リン化合物成分(D)との反応生成物の調

整方法は、例えば両成分（C）及び（D）を混合し、グリコール中で加熱することにより製造することができる。すなわち、チタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とを含有するグリコール溶液を加熱すると、グリコール溶液が白濁して両成分（C）、（D）の反応生成物として析出する。この析出物を捕集してポリ  
5   リエステルポリマーの製造用の触媒として用いればよい。

ここで用いることのできるグリコールとしては、得られた触媒を用いて製造するポリエステルを構成するグリコール成分と同じものを使用することが好ましい。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合にはエチレングリコール、ポリトリメチレンテレフタレートである場合には1，3-プロパン  
10   ジオール、ポリテトラメチレンテレフタレートである場合にはテトラメチレングリコールをそれぞれ用いることが好ましい。

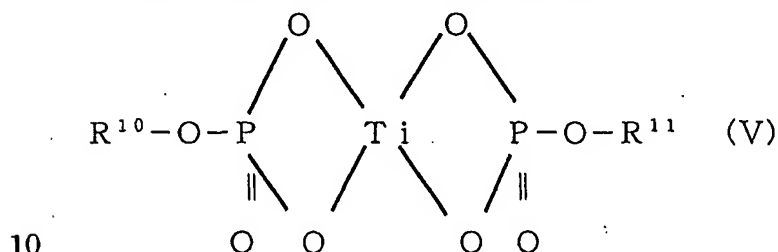
なお、本発明の重縮合用反応生成物（2）は、チタン化合物成分（C）とリン化合物（D）とグリコールの3者を同時に混合し、加熱する方法によっても製造することができる。しかし、加熱によりチタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とが反応してグリコールに不溶の反応生成物が、析出するので、この析  
15   出までの反応は均一に行われることが好ましい。従って、効率よく反応析出物を得るためには、チタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とのそれぞれのグリコール溶液を予め調整し、その後、これらの溶液を混合し加熱する方法により製造することが好ましい。

20   また、成分（C）と（D）との反応温度は、50℃～200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は1分間～4時間が好ましい。反応温度が余りに低すぎると、反応が不十分となったり反応に過大な時間を要したりするので、均一な反応により効率よく反応析出物を得ることができないことがある。

グリコール中で加熱反応するチタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）  
25   との配合割合は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として1．0～3．0の範囲にあることが好ましく、さらに、1．5～2．5であることが好ましい。上記範囲内にある場合には、リン化合物成分（D）とチタン化合物成分（C）とがほぼ完全に反応し、不完全な反応物が存在しなくなるので、この反応生

成物をそのまま使用しても、得られるポリエステルポリマーの色相は良好であり、また、過剰な未反応のリン化合物(V)もほとんど存在しないので、ポリエステル重合反応性を阻害することなく生産性も高いものとなる。

本発明に用いられる、重縮合触媒用反応生成物(2)は、下記一般式(V)により表される化合物を含有するものが好ましい。



(ただし、式(V)中の $\text{R}^{10}$ および $\text{R}^{11}$ は、それぞれ、互いに独立に、前記チタン化合物成分(C)用チタンアルコキシドを表す一般式(I)における、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ およびリン化合物成分(D)用リン化合物を表す一般式(IV)の $\text{R}^8$ に由来し、かつ6~12個の炭素原子を有するアリール基から選ばれた1種を表す。)

式(V)で表されるチタン化合物とリン化合物(III)又は(IV)との反応生成物は、高い触媒活性を有しているので、これを用いて得られるポリエステルポリマーは、良好な色調(低いb値)を有し、アセトアルデヒド、残留金属および環状三量体の含有量は実用上十分に低く、実用上十分なポリマー性能を有する。なお、該式(VI)で表される反応生成物は50質量%以上含まれていることが好ましく、70質量%以上含まれることがより好ましい。

上記反応生成物(2)の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合するにあたっては、上記のようにして得た析出反応生成物(2)とグリコールとを分離することなくそのままポリエステル製造用触媒として用いことができる。また、析出反応生成物(2)を含むグリコール液から、遠心沈降処理または濾過などの手段により析出物を分離した後、この析出反応生成物(2)を再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコールおよび/または水などにより再結晶して精製した後、この精製物を該触媒として用いてもよい。なお、該触媒は、固体NMR



およびXMAの金属定量分析で、その構造を確認することができる。

本発明で用いられているポリエステルポリマーは、上記のチタン化合物成分（A）とリン化合物（ホスホネート化合物）（B）との混合物（1）及び／又はチタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）との反応生成物（2）を含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られる。本発明において、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族グリコール成分からなるジエステルであることが好ましい。

ここで芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸を主とすることが好ましい。より具体的には、テレフタル酸が全芳香族ジカルボン酸成分の含量を基準として70モル%以上を占めていることが好ましい。ここでテレフタル酸以外の好ましい芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等を挙げることができる。

もう一方の脂肪族グリコール成分としては、アルキレングリコールからなることが好ましく、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができるが、特にエチレングリコールであることが好ましい。

本発明において、ポリエステルポリマーが、テレフタル酸とエチレングリコールからなるエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであることも好ましい。ここで、前記エチレンテレフタレート繰返し単位がポリエステル中の全繰返し単位の量を基準として70モル%以上を占めていることをいう。

また本発明で用いるポリエステルポリマーは、酸成分またはジオール成分としてポリエステルを構成する成分を共重合した、共重合ポリエステルとしてもよい。

共重合カルボン酸成分としては、上記の芳香族ジカルボン酸はもちろん、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボ

ン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの二官能性カルボン酸成分又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができる。また、共重合ジオール成分としては上記の脂肪族ジオールはもちろん、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノ  
5   ン、2, 2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を、共重合成分として共重合させ得られた共重合ポリエステルポリマーを用いることができる  
10   。

上記ポリエステルポリマー及び共重合ポリエステルポリマーは、その1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明においては、ポリエステルポリマーとして、好ましくは上記のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合生成物が用いられる。この芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのジエステル化反応により製造することもできるし、あるいは芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリ  
15   コールとのエステル交換反応により製造することもできる。ただし、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを原料とし、エステル交換反応を経由する方法とした方が、芳香族ジカルボン酸を原料としジエステル化反応させる方法に比較し、  
20   重縮合反応中にリン安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点がある。

さらに、チタン化合物成分(A)又は(C)の一部及び／又は全量をエステル交換反応開始前に添加し、エステル交換反応触媒と重縮合反応触媒との二つの反  
25   応触媒として用いることが好ましい。このようにすることにより、最終的にポリエステル中のチタン化合物の含有量を低減することができる。例えばポリエチレンテレフタレートの場合、さらに具体的に述べると、テレフタル酸を主とする芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交

- 換反応を、上記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシド (a)、及び上記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシドと上記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物 (b) からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含むチタン化合物成分 (A) の存在下に行うことが好ましい。
- 5   。このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物に、更に上記一般式 (III) により表されるリン化合物 (ホスホネート化合物) を添加し、またはチタン化合物成分 (C) と上記リン化合物成分 (D) との反応生成物を添加し、これらの存在下に重縮合することが好ましい。
- 10    なお、該エステル交換反応を行う場合には通常は常圧下で実施されるが、0.05～0.20 MPa の加圧下を実施すると、チタン化合物成分 (A) の触媒作用による反応が更に促進され、かつ副生物のジエチレングリコールが大量に発生することもないので、熱安定性などの特性が更に良好なものとなる。温度としては 160～260℃ が好ましい。
- 15    また、本発明において、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である場合には、ポリエステルの出発原料としてテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチルが用いられる。その場合にはポリアルキレンテレフタレートを経重縮合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、使用することもできる。この場合、特に回収された PET ボトル、繊維
- 20   製品、ポリエステルフィルム製品などの再生ポリエステルを用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。
- 重縮合反応は、1 槽で行ってもよく、複数の槽に分けて行ってもよい。このようにして、本発明のポリエステルを製造することができるが、この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、熔融状態で押し出しながら、冷却後、粒状 (チップ状) のものとなす。
- 25    上記重縮合工程で得られる本発明で用いられるポリエステルは、所望によりさらに固相重縮合することができる。
- 該固相重縮合工程は、少なくとも 1 段階からなり、温度が 190～230℃、

圧力が1 kPa～200 kPaの条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。

このような固相重縮合工程を経て得られた粒状ポリエステルには、必要に応じて水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させて水処理  
5 を施し、それによってチップ中に含まれる触媒を失活させてもよい。

上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエステルの製造工程はバッチ式、半連続式、連続式のいずれでも行うことができる。

本発明に用いられるポリエステルポリマーは、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、及びポリテトラメチレンテレフタレートから  
10 選ばれることが好ましい。

本発明で用いるポリエステルは、必要に応じて少量の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消し剤、整色剤、又は消泡剤、帯電防止剤、抗菌剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤を含んでいてもよく、特に艶消し剤として二酸化チタン、安定剤としての酸化防止剤が添加されていることが好  
15 ましい。

上記二酸化チタンは、0.01～2 μmの平均粒径を有していることが好ましく、ポリエステルポリマー中に、0.01～10質量%の含有量で含有していることが好ましい。

なお、ポリエステルポリマー中に含まれる前記触媒に由来するチタンの含有量  
20 には、艶消し剤として添加された二酸化チタンに由来するチタンは含まれないものとする。

ポリエステルポリマー中に艶消剤として二酸化チタンが含まれている場合、測定用ポリエステルポリマーの試料から艶消剤二酸化チタンのみを除去するには、該ポリエステルポリマーの試料をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、この溶液を遠心分離処理に供して、前記溶液から二酸化チタン粒子を、分離沈降させ、傾斜法により、上澄液を分離回収し、この回収フラクションから溶剤を蒸発除去して、供試サンプルを調製する。  
25

前記酸化防止剤としては、ヒンダーフェノール系の酸化防止剤が用いられるこ

とが好ましい。酸化防止剤の添加量としては1質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.005～0.5質量%である。この添加量が1質量%を越えると、その効果が飽和し、かつそれが溶融紡糸の際のスカム発生の原因となることがある。また、ヒンダーフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系二次酸化防止剤とを併用してもよい。

前記酸化防止剤のポリエステルへの添加方法は特に制限されず、エステル交換反応の開始から重縮合反応の完了までの間の任意の段階で添加することができる。

本発明の第2の目的は、第1の目的に加え、嵩高性に優れ、ウールライクな風合いが得られるポリエステル異収縮混繊維系を提供することにある。そして、かかる目的は、次のポリエステル異収縮混繊維系によって達成される。

すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル異収縮混繊維系において、低収縮繊維が、沸水収縮率が5%以下のポリエステル半延伸糸であり、高収縮繊維が、沸水収縮率が8%以上のポリエステル糸である異収縮混繊維系である。

そして、上記の2種類の糸の組合せとしたとき、これらの糸からなる異収縮混繊維系を布帛とした後、通常行われるリラックス熱処理などを施して、該布帛に優れた嵩高性を発現させることができる。

上記低収縮繊維の沸水収縮率が5%よりも高いと、布帛にした後の熱処理で低収縮繊維が収縮し過ぎ、望む嵩高性が得られない傾向にある。該低収縮繊維としては、好ましくは自己伸長性糸が好適である。

一方、高収縮繊維の沸水収縮率が8%未満では、低収縮繊維との糸足差が小さくなり、高い嵩高性が得られにくくなる傾向にある。しかし、沸水収縮率があまりに高すぎると織物にした時点で伸長回復が悪く歪み（笑い）が発生するので、その上限は25%とするのが適当である。高収縮繊維の沸水収縮率の好ましい範囲は12～20%である。

上記のポリエステル異収縮混繊維系は、例えば以下の方法により製造することができる。

本発明の低収縮繊維、すなわち、ポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸は、例えば引取速度2200～4500m/分で得られた、ポリエステル半延伸糸をオーバーフィード量0.5～5.0%、非接触型ヒーター温度160～210℃、0.01～0.30秒間セットして得ることができる。

- 5 一方、高収縮繊維を構成するポリエステルとしては、イソフタル酸を共重合（好ましくは酸成分基準として5～30モル%共重合）したポリエチレンテレフタレートが好ましく採用される。かかるポリエステルの用いた場合、高収縮繊維は、例えば、紡糸速度を1000～1500m/分として一旦巻き取ったポリエステル未延伸糸を、延伸倍率2.5～3.5倍、セット温度150～180℃で延  
10 伸、熱セットすることにより得ることができる。この際、高収縮繊維の伸度を45～60%の範囲とするのが好ましい。

- 上記ポリエステル異収縮混繊維糸は、上述した低収縮繊維と高収縮繊維とを交絡させることが好ましい。この交絡方法は特に制約されないが、空気交絡処理が好ましく採用される。この場合、両者の使用割合はと高収縮繊維糸：低収縮繊維  
15 =25：75～75：25（重量）が好ましい。空気交絡方法としては、インターレース、タスラン加工の何れであってもよい。得られた交絡糸には、必要に応じて撚糸、あるいはサイジング熱セットなどの後処理を施してもよい。

- 以上に説明したポリエステル異収縮混繊維糸を、例えば、経および／または緯糸に用いて製織し、リラックス熱処理を施すことにより、嵩高性に優れた織物とす  
20 ることができる。該織物には、上記リラックス熱処理を施してから、あるいはこれと同時にアルカリ減量を行ってもよい。この場合のアルカリ減量率は、目的とする嵩高性などに応じて、5～30重量%の範囲から適宜選択することができる。

- 本発明の第3の目的は、第1の目的に加え、高級梳毛感があり、ストレッチ感  
25 や、ノングリッター効果に優れた布帛が得られるポリエステル混繊維糸を提供することにある。そして、かかる目的は、次のポリエステル異収縮混繊維糸によって達成される。

すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポ

リマーを主成分として含有するポリエステル異収縮混繊糸において、高収縮繊維と低収縮繊維のいずれもが、2種類のポリエステルがサイドバイサイド型又は偏心芯鞘型に複合化された潜在捲縮性複合繊維であり、低収縮繊維の収縮率が0.5～8.0%、高収縮繊維の沸水収縮率が10%以上であるポリエステル異収縮混繊糸である。

上記のポリエステル異収縮混繊糸において、低収縮繊維および低収縮繊維は、いずれも、前述した特定のポリエステルポリマーのうち、2種類のポリエステルがサイドバイサイド型または偏心芯鞘型に複合化された潜在捲縮性複合繊維である。この際、該複合繊維を構成するポリエステルの組合せとしては、後述するポリエステルのうち異なるポリエステルの組合せであってもよいし、同じポリエステルであっても固有粘度が互いに異なるポリエステルの組合せであってもよい。

なかでも、低収縮繊維としては、固有粘度の異なるポリエチレンテレフタレートと複合化した複合繊維が好ましい。かかる複合繊維からは、より柔らかく繊細な感触の布帛が得られる。複合繊維を構成するポリエステルの固有粘度（オルソクロロフェノール溶媒を使用し、温度30℃で測定）としては、製糸安定性や潜在捲縮の発現のしやすさなどから、低収縮成分が0.50～1.0の範囲、高収縮成分が0.35～0.55の範囲、その差が0.15以上であることが好ましい。

一方、高収縮繊維としては、イソフタル酸を全酸成分を基準として3～15モル%共重合したポリエチレンテレフタレートと、実質的に共重合成分を含まないポリエステルとを複合化した複合繊維であることが好ましい。

また、低収縮繊維の沸水収縮率が0.5%未満の場合は、高級梳毛感が得られない傾向にある。一方、沸水収縮率が8.0%を越える場合は、後述する高収縮繊維との収縮差が小さくなり、優れた高級梳毛感やストレッチ性が得られない傾向にある。低収縮繊維の沸水収縮率は、好ましくは2.0～6.0%である。

後で低収縮繊維の製造方法については詳述するが、低収縮繊維が、熔融紡糸において引取速度2000～4000m/分で引取り、これに弛緩熱処理を施した複合繊維であることが好ましい。かかる複合繊維を用いたとき、より柔らかく繊

細な感触を有する高級梳毛感に優れた布帛が得られる。

一方、高収縮繊維の沸水収縮率が10%未満では、ストレッチ性が低くなる傾向にある。また、低収縮繊維の収縮率との差が十分なものとならず、優れた高級梳毛感も得られにくい。高収縮繊維の沸水収縮率は、好ましくは10~50%、

5 より好ましくは10~40%である。

高収縮繊維の沸水処理後の捲縮率が1.5%以上であることが好ましい。捲縮率が1.5%未満では、ストレッチ性があまり高くなりすぎず高級梳毛感も得られにくい。

上記ポリエステル異収縮混繊糸においては、上記の低収縮繊維と高収縮繊維とを混繊交絡して混繊糸とし、これを熱処理して、高収縮繊維が主に芯部に、低伸度繊維が主に鞘部に配された構造とすることができる。しかも、芯部と鞘部では、低収縮繊維と高収縮繊維の収縮率の違いからそれぞれクリンプの向きや周期の異なった捲縮となって現れ、しかもそれらの異なった捲縮が混繊糸の芯部と鞘部でそれぞれ発現するため、2段の捲縮構造が形成される。この2段捲縮構造が、  
10 高級梳毛感を布帛にもたらし、同時に十分なストレッチ性が発現する。また、前述した低収縮繊維が鞘部に配されることによって、従来にない極めて優れた高級梳毛感が得られることがわかった。

低収縮繊維の単繊維繊度は0.05~3.5 d t e x、高収縮繊維の単糸繊度は0.55~15.0 d t e xであることが好ましい。また、低収縮繊維の単繊維繊度が、高収縮繊維の単繊維繊度より低いことが好ましく、その差が、0.5 d t e x以上であることが好ましく、より好ましくは1.0 d t e x以上である。かかる繊度の差とすることにより、芯部と鞘部とでクリンプの大きさの異なる捲縮が発現して明瞭な2段捲縮構造が形成され、また、より繊細な感触となり高級梳毛感に優れた布帛が得られる。

25 上記ポリエステル異収縮混繊糸は、高収縮繊維と低収縮繊維とが混繊交絡してなる混繊糸であるが、交絡数があまり低いと高収縮繊維と低収縮繊維との絡みが不十分となって布帛表面が粗野な外観となりやすく、逆に高くなり過ぎると繊維間空隙が減少し、布帛のふくらみが不十分なり、高級梳毛感が得られにくくなる



。このため、交絡数は10～90個/mの範囲が好ましく、より好ましくは15～50個/mの範囲である。

また、上記ポリエステル異収縮混繊糸は、このように高収縮繊維及び低収縮繊維を混繊交絡してなるものであり、従来のような仮撚加工の工程を経ずに製造できるものである。このため、本発明の混繊糸からは、仮撚加工時に繊維断面が変形することにより生じるグリッターやテカりのない、いわゆる、ノングリッター効果に優れた布帛を得ることができる。

したがって、低収縮繊維および高収縮繊維の単繊維断面形状は特に制限されないが、ノングリッター効果を得るためには、仮撚加工糸のように潰れて変形した断面は好ましくない。

以上のポリエステル異収縮混繊糸は、例えば以下の方法でより製造することができる。

低収縮繊維は、ペレット状となした2種類のポリエステルの常法で乾燥し、スクリュウ押出機を備えた通常の熔融紡糸設備で熔融し、サイドバイサイド型あるいは偏心芯鞘型に複合紡糸し、冷却し、適切な油剤を付与し、延伸することなく引取速度2000～4000m/分で引取って潜在捲縮性複合繊維とする。引取速度を4000m/分を越える場合は、後述する弛緩熱処理を施して複合繊維の沸水収縮率を0.5～8.0%に調節するのが難しくなり、高級梳毛感を有する布帛が得られ難くなる傾向にある。一方、引取速度が2000m/分未満の場合には、得られる複合繊維が脆弱となり易く、混繊糸とする際の取扱い性が悪くなる傾向にある。

このような収縮率差を内在する潜在捲縮性複合繊維においては、上記範囲の紡糸速度で引取った複合繊維を、熱処理条件を調整して弛緩熱処理することにより、沸水収縮率を0.5～8.0%の低収縮糸を得ることができる。例えば、引取られた複合繊維を一旦巻き取った後、少なくとも2個の回転ローラー間にヒーターを設置した熱処理装置に通し、弛緩熱処理を施し、沸水収縮率0.5～8.0%の低収縮繊維とする。上記ヒーターは非接触タイプが工程通過性の面で好ましい。この際、弛緩率は、前述の紡糸速度などによっても異なるが、1～45%の

範囲が好ましく、より好ましくは1～10%の範囲である。弛緩率が1%未満の場合は、収縮率が8%よりも高くなりやすい。一方、弛緩率が45%を超える場合には、弛緩熱処理中に走行糸条がローラーに巻きつくことが多くなる。

この際、ヒーター温度は180～280℃が好ましく、より好ましくは200  
5 ～260℃の範囲である。ヒーター温度が180℃未満の場合には、沸水収縮率が10%を越えやすくなる。一方、ヒーター温度が280℃を超える場合には、ヒーター付近で断糸が発生しやすくなる。

一方、高収縮繊維は、次の方法により得ることができる。2種類の異なるポリエステルペレットを公知の複合紡糸口金から熔融紡出し、1000～4000m/  
10 分で巻き取った後、得られた未延伸糸を延伸する。この際、未延伸糸をこのように一旦巻き取らず、紡糸後直接延伸を行ってもよい。

延伸は、予熱温度を30～100℃の範囲、熱セット温度を140～280℃の範囲で行うのが好ましい。予熱温度が30℃未満の場合は、不均一な延伸となり、品質斑の多い繊維となりやすい。一方、予熱温度が100℃を超える場合は  
15 、ローラー上での糸揺れが大きくなり糸斑が大きくなるなど、紡糸性が不安定となる傾向にある。また、熱セット温度が140℃未満の場合は、延伸が安定して行えず、延伸斑が発生し、毛羽や染色斑が発生しやすくなる。一方、熱セット温度が280℃を超える場合は、熱セット中に断糸が発生しやすくなる。

延伸倍率は紡糸速度によって異なるが、延伸後の高収縮繊維の伸度が25～6  
20 5%となるように設定するのが好ましい。伸度が25%未満となるような延伸倍率に設定すると、延伸での断糸、毛羽が多くなる。逆に伸度が65%を超えるような延伸倍率に設定すると、得られる高収縮繊維にマルチフィラメントに未延伸が見られることが多く好ましくない。

このようにして得られた、低収縮繊維と高収縮繊維とを引き揃え、1～5%の  
25 オーバーフィードを掛けつつ、公知のインターレースノズルを用いて、交絡度が15～90個/mとなるようにノズル圧空圧を調整し、混織交絡して、本発明のポリエステル混織糸を得ることができる。

得られたポリエステル異収縮混織糸は、製織または製編され、一般的に行われ

る、精練、染色、仕上げ加工処理を経て、潜在捲縮が発現し、高級梳毛感、ストレッチ性、ノングリッター効果に優れた織編物とすることができる。

### 実施例

- 5      以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例 1～3、比較例 1～3 における各項目は次の方法で測定した。

(1) チタン金属元素含有量、リン元素含有量

- 粒状のポリエステル試料をアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平坦面を有する試験成型体を作成し、理学電気工業株式会社製蛍光 X 線測定装置 3 2  
10    7 0 E を用いてチタン金属元素含有量およびリン元素含有量を測定した。

(2) 固有粘度

オルソクロロフェノールを溶媒として使用し 3 5 °C で測定した。

(3) 嵩高性

嵩高性をウール梳毛 (S t) と各水準を測定し、夫々 1～5 級に等級化した。

- 15    (4) 布帛毛羽

毛羽の少なさを評価し、最も毛羽の少ないものを 5 級とし、夫々 1～5 級に等級化した。

(5) 濃染性

- 全て黒色分散染料で同一条件にて染色し、目視にて判定し深みのある濃色のもの  
20    を 5 級とし、夫々 1～5 級に等級化した。

また、実施例 4～10、比較例 4～5 における各項目は次の方法で測定した。  
固有粘度は (1) の方法で測定した。

(6) 沸水収縮率 (%)

J I S   L 1 0 1 3   8 . 1 8 . 1   B 法に準じて測定した。

- 25    (7) 捲縮率

1 2 2 5 / 2 5 0 0 m N × 9 × 表示テックス (5 0 m g × 表示デニール) の張力をかけてカセ枠に巻取り、約 3 3 0 0 d t e x (3 0 0 0 d e) のカセを作る。  
カセ作製後、カセの一端に 4 9 / 2 5 0 0 m N × 9 × 表示テックス + 4 9 / 2

- 5 mN×9×表示テックス（2 mg×表示デニール+200 mg×表示デニール）の荷重を付加し1分間経過後の長さL<sub>0</sub>（cm）を測定する。次いで、49/25 mN×9×表示テックス（200 mg×表示デニール）の荷重を除去した状態で、100℃の沸騰水中にて20分間処理する。沸水処理後49/2500 mN×9×表示テックス（2 mg×表示デニール）の荷重を除去し、24時間自由な状態で自然乾燥する。自然乾燥した試料に再び49/2500 mN×9×表示テックス+49/25 mN×9×表示テックス（2 mg×表示デニール+200 mg×表示デニール）の荷重を付加し、1分間経過後の長さL<sub>1</sub>（cm）を測定する。次いで、49/25 mN×9×表示テックス（200 mg×表示デニール）の荷重を除去し、1分間経過後の長さL<sub>2</sub>を測定し、次の全捲縮率を算出した。なお、測定は10回行い、その平均値を求めた。

$$\text{捲縮率 (\%)} = [(L_1 - L_2) / L_0] \times 100$$

（8）交絡度（ケ/m）

JIS L1013 8.15 に準じて測定した。

- 15 （9）ストレッチ率

5 cm×20 cmの試験片を、自動記録装置付き引張試験機を用いて初荷重20 gをかけてつかみ間隔が10 cmになるように試験片をつかみ、引張速度30 cm/minで1.5 kg定荷重まで伸ばした後、直ちに同速度でもとの位置に戻し、荷重—伸長曲線を描く。ストレッチ率は、上記の1.5 kg定荷重まで伸ばした後、直ちに同速度でもとの位置に戻す寸前の、伸長距離をL cm（0.01 cmまで）とするとき、次式で表わされる。

$$ST = [L / 10] \times 100 (\%)$$

（10）高級梳毛感、ノングリッター効果

- 25 混繊糸を経192本/3.79 cm、緯144本/3.79 cmの綾織物に製織し、青色に染色し、熟練者5名により、高級梳毛感（柔らかく繊細な感触、膨らみ感）、ノングリッター効果を評価した。その結果を、良好、不良で示した。

（11）ポリマー吐出状態

紡糸中に、紡糸口金より吐出されているポリマーの吐出状態を観察し、次の基

準で吐出状態を格付けした。複合紡糸開始2日後に観察を行った。

レベル1：吐出糸条がほぼ一定の流下線を描いて、安定に走行している

レベル2：吐出糸条に小さな屈曲、ピクツキ、旋回等が見られる。

レベル3：吐出糸条が大きく屈曲、ピクツキあるいは旋回している。一部ポリマーが紡糸口金面に接触し、断糸が頻発している。

(12) 毛羽数 (個/10<sup>6</sup>m)

パッケージ巻き (あるいはパーン巻き) としたポリエステル混繊糸250個を、毛羽検出装置付きの整経機に掛けて、400m/minの速度で、42時間整経引き取りした。整経機が停止するごとに、目視で毛羽の有無を確認し、確認された毛羽の全個数を繊維糸条長10<sup>6</sup>mあたりに換算し、毛羽数とした。

#### 実施例1

##### チタン化合物の調製：

内容物を混合攪拌できる機能を備え付けた2Lの三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール919gと酢酸10gを入れて混合攪拌した中に、チタ

15    ンテトラブトキシド71gをゆっくり徐々に添加し、チタン化合物のエチレングリコール溶液 (透明) を得た。以下、この溶液を「TB溶液」と略記する。本溶液のチタン原子濃度は1.02%であった。

##### リン化合物の調製：

内容物を加熱し、混合攪拌できる機能を備え付けた2Lの三口フラスコを準備

20    し、その中にエチレングリコール656gを入れて攪拌しながら100℃まで加熱した。その温度に達した時点で、モノラウリルホスフェートを34.5g添加し、加熱混合攪拌して溶解し、透明な溶液を得た。以下、この溶液を「P1溶液」と略記する。

##### 触媒の調製：

25    引き続き、100℃に加熱コントロールした上記のP1溶液 (約690g) の攪拌状態の中に、先に準備したTB溶液310gをゆっくり徐々に添加し、全量を添加した後、100℃の温度で1時間攪拌保持し、チタン化合物とリン化合物との反応を完結させた。この時のTB溶液とP1溶液との配合量比は、チタン原

子を基準として、リン原子のモル比率が2.0に調整されたものとなっていた。  
この反応によって得られた生成物は、エチレングリコールに不溶であったため、  
白濁状態で微細な析出物として存在した。以下、この溶液を「TP1-2.0触媒」と略記する。

- 5 得られた反応析出物を分析する為、一部の反応溶液を目開き5 $\mu$ のフィルター  
でろ過し、その析出反応物を固体として採取した後、水洗、乾燥した。得られた  
析出反応物をXMA分析法で、元素濃度の分析を行った結果、チタン12.0%  
、リン16.4%であり、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率は、2  
、1であった。さらに、固体NMR分析を行ったところ、次のような結果を得た  
10 。C-13 CP/MAS（周波数75.5Hz）測定法で、チタンテトラブト  
キシドのブトキシド由来のケミカルシフト14ppm、20ppm、36ppm  
ピークの消失が認められ、また、P-31 DD/MAS（周波数121.5Hz）  
測定法で、従来モノラウリルホスフェートでは存在しない新たなケミカルシ  
フトピーク-22ppmを確認した。これらより、本条件で得られた析出物は、  
15 明らかにチタン化合物とリン化合物とが反応して新たな化合物となっていること  
を示す。

- さらに、予め225部のオリゴマーが滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気  
で255℃、常圧下に維持された条件下に、179部の高純度テレフタル酸と  
95部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを一定速度供給し  
20 、反応で発生する水とエチレングリコールを系外に留去ながら、エステル化反応  
を4時間し反応を完結させた。この時のエステル化率は、98%以上で、生成さ  
れたオリゴマーの重合度は、約5~7であった。

- このエステル化反応で得られたオリゴマー225部を重縮合反応槽に移し、重  
縮合触媒として、上記で作成した「TP1-2.0触媒」を3.34部投入した  
25 。引き続き系内の反応温度を255から280℃、また、反応圧力を大気圧から  
60Paにそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリ  
コールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

重縮合反応の進行度合いを、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し

、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。その後、系内の反応物を吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3mm程度の粒状ペレットを得た。得られたポリエチレンテレフタレート固有粘度は0.630であった。

- 5 このペレットを原料とし、紡糸速度3200m/分で紡糸して得られた90 d t e x / 24フィラメント（単繊維繊度3.8 d t e x）のポリエステル半延伸糸を、オーバーフィード量1.5%、セット温度185℃（プレートヒーター）、熱処理時間0.05秒間で処理し、沸水収縮率0%とした糸を鞘糸とした。

- 10 一方、上記触媒調整は同様に行ったあと更にイソフタル酸を10.0%共重合したポリエステル（固有粘度：0.640）のペレットを原料とし、紡糸速度1300m/分で紡糸し、一旦未延伸糸を採取した後、該未延伸糸を延伸倍率3.2倍、セット温度160℃で延伸・熱セットした、沸水収縮率15%の別延糸91 d t e x / 15フィラメント（単繊維繊度6 d t e x）を芯糸とした。

- 15 そして、高収縮繊維（芯糸側）のオーバーフィード量3%、低収縮繊維（鞘糸側）のオーバーフィード量7%の下に、圧空圧784kPa、400m/分の速度でタスラン加工を行って、芯-鞘構造の空気交絡混繊糸を得た。

- 20 得られた空気交絡混繊糸を1200T/M〔15300/（d t e x / 1.1）<sup>1.2</sup>；d t e x = 181〕に加撚した撚糸を経緯に用い、2/2の綾組織で、生機密度経42.2本/cm、緯21.9本/cmで製織した。この生機を100℃で20秒予備リラックスし、サーキュラーリラクサーによりトップ温度120℃で40分リラックスし、風乾後プレセットで充分経、緯に収縮させてから、13重量%のアルカリ減量を行った。次いで、液流染色機で分散染料を用いて135℃、60分間染色を行い、仕上げた。得られた染色布の評価結果を表1に示す。得られた織物は、ウールに近似した風合いを有していた。

#### 25 比較例 1

実施例1において、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの1.3%濃度エチレングリコール溶液に変更し、その投入量を4.83部とし、さらに安定剤としてトリメチルホスフェートの25%エチレングリコール溶液0.121部を投入した

こと以外は同様の操作を行って、固有粘度 0.630 のポリエチレンテレフタレートと、これにイソフタル酸を 10.0 モル% 共重合したポリエステルを得た。これらを用いて、実施例 1 と同様に、異収縮混織糸を製糸し、染色布を得た。評価結果を表 1 に示す。

## 5 比較例 2

- 実施例 1 において、重縮合触媒として、実施例 1 で調整した TB 溶液のみを使用し、その投入量を 1.03 部としたこと以外は同様の操作を行って、固有粘度 0.630 のポリエチレンテレフタレートと、これにイソフタル酸を 10.0 モル% 共重合したポリエステルを得た。これらを用いて、実施例 1 と同様に、異収縮混織糸を製糸し、染色布を得た。評価結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
重合触媒	TP 1-2.0	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TB 溶液
嵩高性	4-5	4-5	4-5
毛羽	5	3-4	5
濃染性	4-5	4	2-3

## 15 実施例 2

- テレフタル酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 70 部との混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート (TBT) 0.009 部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07 MPa の加圧を行い 140℃ から 240℃ に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート (TEPA) 0.035 部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後、反応生成物を重合容器に移し、290℃ まで昇温し、26.67 Pa 以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度 0.630、ジエチレングリコール量が 1.5% であるポリエステルを得、これを常法に従いペレット化した。



このペレットを原料とし、紡糸速度3200m/分で紡糸して得られた90 d  
tex/24フィラメント（単繊維繊度3.8 d tex）のポリエステル半延伸  
糸を、オーバーフィード量1.5%、セット温度185℃（プレートヒーター）、  
熱処理時間0.05秒間で処理し、沸水収縮率0%とした糸を低収縮繊維とした

5

一方、上記重縮合は同様に行った後、さらにイソフタル酸を10.0%共重合  
したポリエステル（固有粘度：0.640）のペレットを原料とし、紡糸速度1  
300m/分で紡糸し、一旦未延伸糸を採取した後、該未延伸糸を延伸倍率3.  
2倍、セット温度160℃で延伸・熱セットした、沸水収縮率15%の別延糸9  
10 1 d tex/15フィラメント（単繊維繊度6 d tex）を高収縮繊維とした。

そして、高収縮繊維（芯糸側）のオーバーフィード量3%、低収縮繊維（鞘糸  
側）のオーバーフィード量7%の下に、圧空圧784 kPa、400m/分の速  
度でタスラン加工を行って、芯-鞘構造の空気交絡混織糸を得た。

得られた空気交絡混織糸を1200T/M〔15300/（d tex/1.1  
15 1）<sup>1/2</sup>；d tex=181〕に加撚した撚糸を経緯に用い、2/2の綾組織で  
、生機密度経42.2本/cm、緯21.9本/cmで製織した。この生機を1  
00℃で20秒予備リラックスし、サーキュラーリラクサーによりトップ温度1  
20℃で40分リラックスし、風乾後プレセットで充分経、緯に収縮させてから  
、13重量%のアルカリ減量を行った。次いで、液流染色機で分散染料を用いて  
20 135℃、60分間染色を行い、仕上げた。得られた染色布の評価結果を表2に  
示す。得られた織物は、ウールに近似した風合いを有していた。

### 実施例 3

実施例2において、チタン化合物として、下記方法にて合成したトリメリット  
酸チタン（TMT）0.016部に変更したこと以外は同様の操作を行った。得  
25 られた染色布の評価結果を表2に示す。

トリメリット酸チタンの合成方法：

無水トリメリット酸のエチレングリコール溶液（0.2%）にテトラブトキシ  
チタンを無水トリメリット酸に対して1/2モル添加し、空气中常圧下で80℃

に保持して60分間反応させて、その後、常温に冷却し、10倍量のアセトンによって生成触媒を再結晶化させ、析出物をろ紙によって濾過し、100℃で2時間乾燥させて、目的とするチタン化合物を得た。

#### 比較例 4

- 5     テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物0.064重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、56重量%濃度のリン酸水溶液0.044重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。
- 10    その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添加して290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行ってポリエステル（固有粘度0.630）を得、これを常法に従いペレット化した。さらに、このポリエステルにイソフタル酸を10%共重合したポリエステル（固有粘度0.640）を得、これを常法に従いペレット化した。これらのペレ
- 15    トに用いて、実施例2と同様の操作を行なった。得られた染色布の評価結果を表2に示す。

表 2

		実施例 2	実施例 3	比較例 3
Ti 化合物	種類	TBT	TMT	—
	含有量(mmol%)	5	5	—
P 化合物	種類	TEPA	TEPA	—
	含有量(mmol%)	30	30	—
Sb 化合物	種類	—	—	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	含有量(mmol%)	—	—	31
M <sub>P</sub> /M <sub>Ti</sub>		6	6	—
M <sub>P</sub> +M <sub>Ti</sub> (mmol%)		35	35	—
嵩高性		4-5	4-5	4-5
毛羽		5	5	3-4
濃染性		4-5	4-5	4

実施例 4

- 5 チタン化合物、リン化合物、触媒の調製、及び、オリゴマーの生成は、実施例 1 と同様に行なった。

- 得られたオリゴマー 225 部を重縮合反応槽に移し、重縮合触媒として、上記で作成した「TP1-2.0 触媒」を 3.34 部投入した。引き続き系内の反応温度を 255 から 280℃、また、反応圧力を大気圧から 60 Pa にそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行なった。

重縮合反応の進行度合いを、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。その後、系内の反応物を吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、それぞれ、

固有粘度が0.63、0.55、0.43のポリエチレンテレフタレートペレットを得た。

上記で作成した「TP1-2.0触媒」を用い、161部の高純度テレフタル酸、18部の高純度イソフタル酸と95部のエチレングリコールとを用いてエステル交換、共重合を行い、イソフタル酸が全酸成分を基準として10モル%共重合された、固有粘度0.63のポリエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルをペレットとして得た。

上記ポリエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルと、前述した固有粘度が0.43のポリエチレンテレフタレートとを、複合重量比50/50でサイドバイサイド型に複合熔融紡糸（熔融紡糸温度：280℃、熔融粘度差：70Pa・sec）し、捲取速度1450m/分で巻き取った後、延伸倍率2.4倍、延伸速度600m/分、延伸温度90℃、熱セット温度230℃として延伸、熱セットし、110デンテックス24フィラメントの高収縮繊維を得た。

一方、前述した、固有粘度0.63のポリエチレンテレフタレートと、固有粘度0.43のポリエチレンテレフタレートとを、複合重量比50/50でサイドバイサイド型に複合熔融紡糸（熔融紡糸温度：285℃、熔融粘度差：70Pa・sec）し、捲取速度3000m/分で巻き取った後、70d tex、24フィラメントの複合繊維を得た。得られた複合繊維を、230℃（弛緩熱処理温度）に設定した非接触型スリットヒーターに通し、弛緩率3.5%、通過速度400m/分にて弛緩熱処理を施し低収縮繊維とし、前記の高収縮繊維と合わせてインターレースノズルの圧空圧0.2MPaにて混織交絡処理を施し巻き取った。得られた混織糸は183d tex、48フィラメント、交絡度は35ヶ/mであった。

いずれの複合繊維の紡糸においても、紡糸口金吐出孔周辺に異物の蓄積が認められず、ポリマー吐出状態は長期間にわたり安定であり、得られたポリエステル混織糸は、毛羽が少なく品質の優れたものであった。また、低収縮繊維の沸水収縮率、高収縮繊維の沸水収縮率と捲縮率は表1のとおりであった。

上記混織糸を製織し、織物の風合いを評価した結果、色調が良好であり、スト

レッチ性、ノングリッター効果に優れ、繊細な感触および適度なふくらみがあり高級梳毛感に優れていた。

#### 実施例 5

- 高収縮繊維を製造する際の熱セット温度を 230℃から 250℃に、低収縮繊維を製造する際の弛緩率を 3.5%から 6%に変更した以外は、実施例 4 と同様にして混織糸を得た。評価結果を表 3 に示す。得られた布帛の色調は良好であった。

#### 実施例 6

- 高収縮繊維を製造する際の熱セット温度を 230℃から 150℃に、低収縮繊維を製造する際の弛緩率を 3.5%から 8%に変更した以外は、実施例 4 と同様にして混織糸を得た。評価結果を表 3 に示す。得られた布帛の色調は良好であった。

#### 比較例 4

- ポリエステル重合触媒としてアンチモン化合物を使用したこと以外は実施例 4 と同様にした。紡糸では、紡糸口金吐出孔周辺に異物が多く蓄積し、ポリマー吐出状態はピクツキ、旋回、口金面への付着が多く、得られたポリエステル混織糸は、毛羽が極めて多いものであった。布帛の色調は実施例 4 よりも悪かった。

表 3

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 4
吐出状態	高収縮繊維	1	1	1	3
	低収縮繊維	1	1	1	3
低収縮繊維	収縮率(%)	5	4	1	6
高収縮繊維	収縮率(%)	16	11	26	15
	捲縮率	3.0	1.5	7.9	3.0
混繊系の毛羽(個/10 <sup>6</sup> m)		0.1	0.2	0.2	2.0
ストレッチ率		23	19	30	26
高級梳毛感		良好	良好	良好	良好
ノングリッター効果		良好	良好	良好	良好

実施例 7

- 5     テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート0.009部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート0.035部を添加し、
- 10    エステル交換反応を終了させた。その後、反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行い、それぞれ所望の重合度に達した時点で反応を終了して、固有粘度0.63、0.55、0.43のポリエチレンテレフタレートを得、これを常法によりペレット化した。

- また、テレフタル酸ジメチル90部、イソフタル酸ジメチル10部、及び、エチレングリコール70部の混合物にテトラ-*n*-ブチルチタネート0.009部
- 15    を仕込み、上記と同様の方法によりエステル交換、重合反応を行い、イソフタル酸が全酸成分を基準として10モル%共重合された、固有粘度0.63のポリエチレンテレフタレート系ポリエステルを得、これを常法によりペレット化した。

上記イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート系ポリエステルのペレッ

トと、前述した固有粘度が0.43のポリエチレンテレフタレートのパelletとを、複合重量比50/50でサイドバイサイド型に複合熔融紡糸（熔融紡糸温度：280℃、熔融粘度差：70 Pa・sec）し、捲取速度1450m/分で巻き取った後、延伸倍率2.4倍、延伸速度600m/分、延伸温度90℃、熱セット温度230℃として延伸、熱セットし、110デシテックス24フィラメントの高収縮繊維を得た。

一方、前述した、固有粘度0.63のポリエチレンテレフタレートのパelletと、固有粘度0.43のポリエチレンテレフタレートのパelletとを、複合重量比50/50でサイドバイサイド型に複合熔融紡糸（熔融紡糸温度：285℃、熔融粘度差：70 Pa・sec）し、捲取速度3000m/分で巻き取った後、70デシテックス24フィラメントの複合繊維を得た。得られた複合繊維を、230℃（弛緩熱処理温度）に設定した非接触型スリットヒーターに通し、弛緩率3.5%、通過速度400m/分にて弛緩熱処理を施し低収縮繊維とし、前記の高収縮繊維と合わせてインターレースノズルの圧空圧0.2MPaにて混繊交絡処理を施し捲き取った。得られた混繊糸は183dtex/48フィラメント、交絡度は35ヶ/mであった。

いずれの複合繊維の紡糸においても、紡糸口金吐出孔周辺に異物の蓄積が認められず、ポリマー吐出状態は長期間にわたり安定であり、得られたポリエステル混繊糸は、毛羽が少なく品質の優れたものであった。また、低収縮繊維の沸水収縮率、高収縮繊維の沸水収縮率と捲縮率は表4のとおりであった。

上記混繊糸を製織し、織物の風合いを評価した結果、色調が良好であり、ストレッチ性、ノングリッター効果に優れ、繊細な感触および適度なふくらみがあり高級梳毛感に優れていた。

#### 実施例8

高収縮繊維を製造する際の熱セット温度を230℃から250℃に、低収縮繊維を製造する際の弛緩率を3.5%から6%に変更した以外は、実施例7と同様にして混繊糸を得た。評価結果を表4に示す。得られた布帛の色調は良好であった。

### 実施例 9

- 高収縮繊維を製造する際の熱セット温度を230℃から150℃に、低収縮繊維を製造する際の弛緩率を3.5%から8%に変更した以外は、実施例7と同様にして混織糸を得た。評価結果を表4に示す。得られた布帛の色調は良好であった。

### 実施例 10

高収縮繊維を、110dtex/24フィラメントから56dtex/12フィラメントに変更した以外は実施例7と同様にして混織糸を得た。評価結果を表4に示す。得られた布帛の色調は良好であった。

### 10 比較例 5

- テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物0.064重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、56重量%濃度のリン酸水溶液0.044重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添加して290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行い、それぞれ所望の重合度に達した時点で反応を終了して、固有粘度0.63、0.43のポリエチレンテレフタレートを得、これを常法によりペレット化した。

- また、テレフタル酸ジメチル90部、イソフタル酸ジメチル10部、および、エチレングリコール70部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物0.064重量部を仕込み、上記と同様の方法により、エステル交換し、三酸化二アンチモンを添加して重合反応を行い、イソフタル酸が全酸成分を基準として10モル%共重合された、固有粘度0.63のポリエチレンテレフタレート系ポリエステルを得、これを常法によりペレット化した。

上記の固有粘度0.63のポリエチレンテレフタレートのペレットと、イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート系ポリエステルのペレットとを用いた以外は、実施例7にと同様にして高収縮繊維を得た。また、上記の固有粘度0.



63のポリエチレンテレフタレートのパレットと、固有粘度0.43のポリエチレンテレフタレートのパレットとを用いた以外は、実施例7と同様にして低収縮繊維を得た。さらに、これらの繊維を合わせて、実施例7と同様にして混繊糸とした。

- 5 いずれの繊維の紡糸においても、紡糸口金吐出孔周辺に異物が多く蓄積し、ポリマー吐出状態はピクツキ、旋回、口金面への付着が多く、得られたポリエステル混繊糸は、毛羽が極めて多いものであった。布帛の色調は実施例7よりも悪かった。

10 表4

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 5
Ti 化合物	種類	TBT	TBT	TBT	TBT	—
	含有量 (mmol%)	5	5	5	5	—
P 化合物	種類	TEPA	TEPA	TEPA	TEPA	—
	含有量 (mmol%)	30	30	30	30	—
Sb 化合物	種類	—	—	—	—	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	含有量 (mmol%)	—	—	—	—	31
M <sub>P</sub> /M <sub>Ti</sub>		6	6	6	6	6
M <sub>P</sub> +M <sub>Ti</sub> (mmol%)		35	35	35	35	35
吐出状態	高収縮繊維	1	1	1	1	3
	低収縮繊維	1	1	1	1	3
低収縮繊維	収縮率 (%)	6	3	1	5	6
高収縮繊維	収縮率 (%)	14	11	28	15	15
	捲縮率	3.0	1.5	7.9	3.2	3.0
混繊糸の毛羽 (個/10 <sup>6</sup> m)		0.1	0.2	0.2	0.1	2.0
ストレッチ率		23	19	30	24	26
高級梳毛感		良好	良好	良好	良好	良好
ノングリッター効果		良好	良好	良好	良好	良好

### 産業上の利用可能性

- 本発明のポリエステル異収縮混織糸からは、嵩高性を有し、優れた色調を有する布帛を得ることができる。また、該布帛は、上記色調に優れているだけでなく、
- 5 毛羽がほとんどなく極めて高品位なものであるため、高級な衣料用途などに展開可能なものである。

## 請 求 の 範 囲

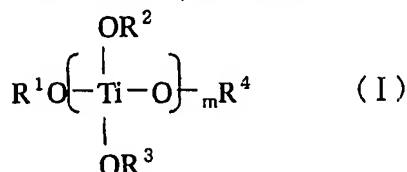
1. いずれもポリエステルポリマーを主成分として含有する、沸水収縮率の異なる2種類の繊維からなる混織糸であって、

5 前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたものであり、

前記触媒が、下記混合物(1)及び反応生成物(2)から選ばれた少なくとも1種を含むものであって、

前記混合物(1)が、下記成分(A)及び(B):

10 (A) (a) 下記一般式(I):



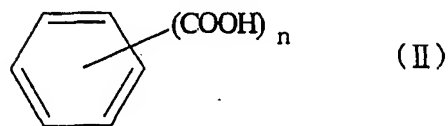
15

[上記式(I)において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ互に独立に、1～20個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1種を表し、 $m$ は1～4の整数を表し、 $m$ が2、3又は4の整数を表すとき、2個、3個又は4個の $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ互に同一であってもよく、あるいは互いに異なっているてもよい。]

20

により表されるチタンアルコキシド、及び

(b) 前記一般式(I)のチタンアルコキシドと、下記一般式(II):

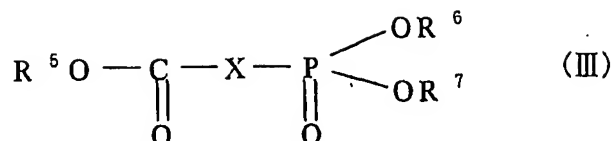


[上記式(II)中、 $n$ は、2～4の整数を表す]

25

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるチタン化合物成分(A)と、

(B) 下記一般式(III):



5 [但し、上記式 (III) 中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は、それぞれ他から独立に、1～4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、X は、 $-\text{CH}_2-$  基及び  $-\text{CH}_2$  (Y) (但し、Y はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す] により表される少なくとも 1 種からなるリン化合物成分 (B) との混合物であつて、

10 前記触媒用混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのミリ数値に対する比 (%)  $M_{Ti}$  及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%)  $M_p$  が、下記式

(i) 及び (ii) :

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (\text{i})$$

15  $10 \leq M_p + M_{Ti} \leq 100 \quad (\text{ii})$

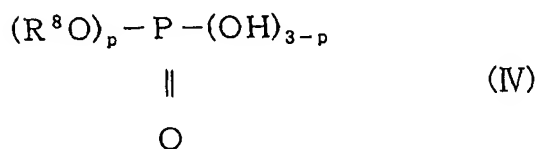
を満足する配合量で用いられ、

前記反応生成物 (2) は、下記成分 (C) 及び (D) :

(C) (c) 前記一般式 (I) により表されるチタンアルコキシド、及び

20 (d) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (C) と、

(D) 下記一般式 (IV) :



25

[上記式 (IV) において、 $\text{R}^8$  は 1～20 個の炭素原子を有するアルキル基又は 6～20 個の炭素原子を有するアリール基を表し、p は 1 又は 2 の整数を表す。] により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるリン化合物成分 (D) と、

の反応生成物である

ことを特徴とするポリエステル異収縮混織糸。

2. 前記触媒用混合物 (1) の成分 (A) 及び前記触媒用反応生成物 (2) の成分 (C) の各々において、チタンアルコキシド (a) 及びチタンアルコキシド (c) の各々と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比が 2 : 1 ~ 2 : 5 の範囲にある、請求の範囲第 1 項に記載のポリエステル異収縮混織糸。

3. 前記触媒用反応生成物 (2) において、成分 (D) の成分 (C) に対する反応量比が、成分 (D) に含まれるリン原子のモル量の成分 (C) に含まれるチタン原子のモル量の比 (P/Ti) に換算して、1 : 1 ~ 3 : 1 の範囲内にある、請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載のポリエステル異収縮混織糸。

4. 前記触媒用反応生成物 (2) に用いられる一般式 (IV) のリン化合物が、モノアルキルホスフェートから選ばれる、請求の範囲第 1 ~ 3 項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混織糸。

5. 前記芳香族ジカルボキシレートエステルが、チタン化合物含有触媒の存在下に、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールエステルとのエステル交換反応により製造されたジエステルである、請求の範囲第 1 ~ 4 項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混織糸。

6. 前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンメチレングリコール及びドデカンメチレングリコールから選ばれる、請求の範囲第 1 ~ 5 項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混織糸。

7. 2 種類の繊維の沸水収縮率の差が 2 % 以上である、請求の範囲第 1 ~ 6 項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混織糸。

8. 2 種類の繊維がいずれも、2 種類のポリエステルポリマーがサイドバイサ

イド型又は偏心芯鞘型に複合化された潜在捲縮性複合繊維であり、一方の繊維の沸水収縮率が0.5～8.0%、他方の繊維の沸水収縮率が10%以上であるポリエステル異収縮混繊維系である、請求の範囲第1～7項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混繊維系。

- 5     9. 沸水収縮率の高い繊維（高収縮繊維）の沸水処理後の捲縮率が1.5%以上である、請求の範囲第1～8項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混繊維系。

- 10    10. 沸水収縮率の低い繊維（低収縮繊維）が、熔融紡糸において引取速度2000～4000m/minで引取り、これに弛緩熱処理を施した繊維である、請求の範囲第1～9項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混繊維系。

11. 低収縮繊維の単繊維繊度が高収縮繊維のそれよりも大きく、低収縮繊維の単繊維繊度が0.05～3.5dtex、高収縮繊維の単繊維繊度が0.55～15.0dtexであり、その繊度差が0.5dtex以上である、請求の範囲第1～10項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混繊維系。

- 15    12. 2種類の繊維が、沸水収縮率が5%以下のポリエステル半延伸糸と、沸水収縮率が8%以上のポリエステル糸である、請求の範囲第1～7項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混繊維系。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16755

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D02G3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D02G, D02J, C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-212833 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02); Claim 32; Par. No. [0007] (Family: none)	1-12
Y	JP 8-209475 A (Nippon Ester Kabushiki Kaisha), 13 August, 1996 (13.08.96), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1-12
Y	WO 01/00706 A (Teijin Ltd.), 04 January, 2001 (04.01.01), Claims; examples & EP 1110988 A & US 6593447 B	1-7, 10-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 April, 2004 (26.04.04)Date of mailing of the international search report  
18 May, 2004 (18.05.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Patent provided by Sughrue Mior, Telephone No. www.sughrue.com

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16755

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-319370 A (Teijin Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Claims; examples (Family: none)	1-7, 10-12
Y	JP 2001-323054 A (SK Chemical Co., Ltd.), 20 November, 2001 (20.11.01), Claims; examples & EP 1156070 A & US 2001/56173 A	1-7, 10-12
Y	JP 10-158947 A (Teijin Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), Claims (Family: none)	8, 9
Y	JP 8-170248 A (Kuraray Co., Ltd.), 02 July, 1996 (02.07.96), Claims (Family: none)	8, 9

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D02G3/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D02G, D02J, C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-212833 A (東洋紡績株式会社); 2002. 07. 31、請求項32、0007 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 8-209475 A (日本エステル株式会社); 1996. 08. 13、特許請求の範囲、0008 (ファミリーなし)	1-12
Y	WO 01/00706 A (帝人株式会社); 2001. 01. 04、請求の範囲、実施例 & EP 1110988 A & US 6593447 B	1-7、 10-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 04. 2004

国際調査報告の発送日

18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

4 S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-319370 A (帝人株式会社)、 2000. 11. 21、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7、 10-12
Y	JP 2001-323054 A (エスケー ケミカルズ カンパニー リミテッド)、 2001. 11. 20、特許請求の範囲、実施例 & EP 1156070 A & US 2001/56173 A	1-7、 10-12
Y	JP 10-158947 A (帝人株式会社)、 1998. 06. 16、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8、9
Y	JP 8-170248 A (株式会社 クラレ)、 1996. 07. 02、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8、9